



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

REC'D 25 MAY 2004

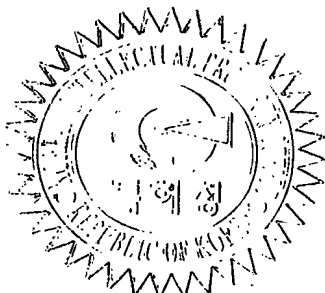
WIPO PCT

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0023515
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 04월 14일
Date of Application APR 14, 2003

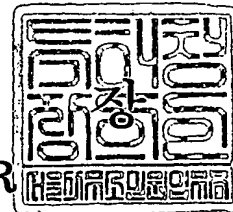
출원인 : 에스케이 주식회사
Applicant(s) SK CORPORATION



2004 년 04 월 30 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2004.04.13
【제출인】	
【명칭】	에스케이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-002981-1
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【명칭】	특허법인씨엔에스
【대리인코드】	9-2003-100065-1
【지정된변리사】	손원 ,염승윤
【포괄위임등록번호】	2003-045796-1
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0023515
【출원일자】	2003.04.14
【발명의 명칭】	디젤차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0131675-22
【접수일자】	2003.04.14
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	발명자
【보정방법】	정정
【보정내용】	
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김용우
【성명의 영문표기】	KIM, Young Woo
【주민등록번호】	600715-1558615
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구아파트 109-204
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

민준석

【성명의 영문표기】

MIN, Joon Seok

【주민등록번호】

660528-1010613

【우편번호】

305-761

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 106동 404호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

민화식

【성명의 영문표기】

MIN, Wha Sik

【주민등록번호】

521205-7002071

【우편번호】

305-761

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 101-602

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

김성환

【성명의 영문표기】

KIM, Sung Hyoan

【주민등록번호】

631214-1019010

【우편번호】

305-728

【주소】

대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102-905

【국적】

KR

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인
특허법인씨엔에스 (인)

【수수료】**【보정료】**

3,000 원

【기타 수수료】

0 원

【합계】

3,000 원

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2003.04.14
【발명의 명칭】	디젤차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】	A catalytic filter for removing particulate matter from diesel engine and method for preparing the same
【출원인】	
【명칭】	에스케이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-002981-1
【대리인】	
【성명】	손원
【대리인코드】	9-1998-000281-5
【포괄위임등록번호】	2003-017904-1
【대리인】	
【성명】	염승윤
【대리인코드】	9-1998-000397-9
【포괄위임등록번호】	2003-017962-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김용우
【성명의 영문표기】	KIM, Young Woo
【주민등록번호】	600715-1558615
【우편번호】	305-390
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구아파트 109-204
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도이주
【성명의 영문표기】	DO, Lee Joo
【주민등록번호】	630324-2052023
【우편번호】	302-777
【주소】	대전광역시 서구 둔산2동 샘머리아파트 206-1203
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 민준석
 【성명의 영문표기】 MIN, Joon Seok
 【주민등록번호】 660528-1010613
 【우편번호】 305-761
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 106동 404호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 민화식
 【성명의 영문표기】 MIN, Wha Sik
 【주민등록번호】 521205-7002071
 【우편번호】 305-761
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 101-602
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김성환
 【성명의 영문표기】 KIM, Sung Hyoan
 【주민등록번호】 631214-1019010
 【우편번호】 305-728
 【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102-905
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 전용석
 【성명의 영문표기】 CHON, Yong Seok
 【주민등록번호】 730107-1482411
 【우편번호】 302-834
 【주소】 대전광역시 서구 만년동 197번지 305호
 【국적】 KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 손원 (인) 대리인
 영승윤 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원
 【가산출원료】 5 면 5,000 원

1020030023515

출력 일자: 2004/5/3

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	34,000	원		
【첨부서류】	1.	요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 디젤 차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 상류의 촉매화된 세라믹 모노리스 및 하류의 촉매화된 다공성 세라믹 월플로우 허니컴 필터를 한개의 캔안에 직렬로 배치한 시스템으로 상류의 산화조촉매에 의해 휘발성 유기분획의 산화가 일어남으로써 하류에 위치한 필터에 도달하는 배기가스의 온도를 상승시키며 이어서 필터에서는 낮은 온도에서 촉매의 산화촉진작용에 의하여 미립자의 연소가 일어나게 되는 필터에 관한 것이다. 그리고, 산화조촉매 및 촉매화된 필터의 지지체상에 침착지지체를 침착시키고, 백금족염 및 특정 금속염 또는 이의 혼합물을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액으로 담지시킨 후 고온에서 가열 처리하여서 된 산화조촉매 및 촉매화된 필터를 포함하는 디젤 차량 입자상 물질 제거용 필터의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 디젤 차량 운전 중 필터 내 포집된 입자상 물질을 연속적으로 재생시키고, 디젤 엔진 배기 가스 내의 질소산화물(NO_x), 일산화탄소(CO) 및 불연소 탄화수소(HC) 등의 배출량을 감소시킬 수 있는 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터가 제공된다.

【대표도】

도 1a

【색인어】

디젤차량, 입자상 물질, 촉매화된 필터, 산화조촉매, 콜로이드 용액

【명세서】**【발명의 명칭】**

디젤차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법{A catalytic filter for removing particulate matter from diesel engine and method for preparing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1a~1d는 본 발명에 따른 촉매화된 필터를 장착한 후 디젤 차량의 디젤엔진 배가스 내의 입자상 물질, NO_x, CO 및 HC의 저감율을 무촉매 필터를 장착한 경우(대조구)와 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 촉매화된 필터를 장착한 디젤차량의 균형점 온도 변화 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명에 따른 촉매화된 필터를 장착한 디젤차량의 일별 매연 측정량 변화를 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

4> 본 발명은 디젤 차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 디젤 엔진에서 배출되는 배기가스 중의 입자상 물질을 연속 적으로 재생시키고, 디젤 엔진 배기 가스 내의 NO_x, CO 및 HC 등의 배출량을 감소시킬 수 있는 디젤 차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

- 3> 디젤 차량의 배기가스 중에 포함되어 대기로 배출되는 매연이라고 불리는 입자상 물질은 공기역학적 직경이 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 이며 이들 입자의 평균 직경은 $0.3 \mu\text{m}$ 이다. 상기 입자상 물질은 디젤 엔진 내에서 연료의 불완전 연소에 기인하여 미연소 탄화수소가 주성분이 된다. 상기 입자상 물질은 크기 분포상 제거되기 어렵고 시각적인 불쾌감을 유발하거나 발암의 원인물질로 알려져 있다.
- 3> 이러한 위생학적인 문제점으로 인해 디젤 차량에서 배출되는 매연에 대한 규제는 날로 강화되고 있고, 이에 따라 매연 제어에 관한 기술 개발이 여러 형태로 진행되고 있다. 이러한 입자상 물질의 처리기술은 엔진의 연소성능 개선이나 연료첨가제의 사용에 의한 배출물의 저감 방법과 연소 후에 여과장치 등의 후처리 장치를 사용하여 배출가스로부터 입자상 물질을 제거하는 방법으로 나뉘어진다.
- 7> 전자에 기술한 연소성능 개선에 의한 입자상 물질 저감 방법은 비용이 과다하게 발생하고 현재의 기술 수준으로는 만족할 만한 효과를 얻지 못하고 있다.
- 8> 한편, 후처리 장치에 관련된 기술은 배기가스 중의 입자상 물질을 여과하는 기술과 여과된 입자상 물질을 연소시켜 여과재 고유의 여과성능을 회복시켜주는 재생기술로 구성된다.
- 9> 입자상 물질을 여과하는 후처리 장치는 입자상 물질의 여과에 따라 엔진의 배기통로를 막게 되고 이로 인한 과도한 배압 상승은 엔진의 성능저하를 초래한다. 따라서, 이러한 문제를 개선시킬 수 있는 다양한 재생방법이 시도되고 있다.
- 0> 버너나 전기히터를 이용하여 입자상 물질을 강제 소각시켜 여과재를 재생하는 방법은 재생성능 면에서는 우수하나 여과재에 열충격을 과도하게 초래하여 여과재에 손상을 가져오고 제어장치의 부착에 따른 과도한 비용 부담이 따른다.

- > 또한, 연료에 유기금속 첨가제를 주입하여 여과재를 재생하는 방법 역시 재생성능은 우수하나, 첨가한 금속성분이 엔진 내부에 침적하여 엔진에 악영향을 주거나 여과재에 걸리지 않는 미소량의 연료 첨가물이 대기로 배출되어 2차 공해를 유발하는 문제점을 가지고 있다.
- > 미국 특허 제4,902,487호 (대응 일본 특허 제 3,012,249호)에는 촉매화된 세라믹 모노리스와 별도의 다공질 세라믹 월플로우 허니컴 필터가 각각의 캔안에 배치되어 2개의 캔이 연결된 시스템이 개시되어 있다. 상기 특허에는 디젤차량 배기가스 중의 NO가 여과재 전단에 설치된 세라믹 모노리스 상에서 NO₂로 촉매적으로 산화되고 연이어 디젤 미립자를 침착하는 필터의 하부 스트림으로 통과한다는 것이 개시되어 있다. 이때 NO₂의 농도는 100~2,000 ppm이고, NO₂는 증기미립자와 반응하여 이를 225~300℃ 온도에서 연소시키는 것을 특징으로 하는 디젤 배기가스의 미립자 제거 방법이다. 그러나, 상기 특허에 따른 방법은 전치된 촉매체에 의해 배출가스 내의 황산염이 증가하므로 필수적으로 저유황경유를 사용하여야 하며, 고온에서는 촉매 산화에 의한 NO₂ 생성량이 급격히 감소되므로 오히려 고온에서 디젤입자상 물질이 제거되지 않는 문제점이 있다. 특히 저온에서 NO₂에 의한 탄소의 연소속도가 느리기 때문에 탄소연소의 낮은 개시온도와 함께 반응속도가 매우 빠른 300~400℃의 반응조건을 만들거나 이 범위에서 효과적인 촉매의 개발이 필요하다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- > 이에 본 발명에서는 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 다양한 연구를 거듭한 결과, 백금족염 및 특정 금속염의 콜로이드 혼합 용액을 각각의 침착지지체에 침착시켜 제조된 상류의 세라믹 모노리스의 산화조촉매에 의해 휘발성유기물에 의한 온도상승과 하류의 촉매화된 허니컴 필터의 촉매체를 이용하여 디젤차량 운전 중 필터 내부에 포집된 입자상 물질의 발

화 및 소화가 개시되는 온도를 낮춤으로써 대기 중으로 배출되는 배기가스 내 입자상 물질을 저감시킬 수 있음을 발견하였으며, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.

- > 따라서, 본 발명의 목적은 디젤엔진 배기가스 내의 입자상 물질을 연속적으로 재생시킬 수 있는 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.
- > 본 발명의 다른 목적은 균형점온도(Balance point temperature, BPT)를 낮출 수 있는 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.
- > 본 발명의 또 다른 목적은 디젤엔진 배기가스 내의 NOx, CO 및 HC의 배출량을 감소시킬 수 있는 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.
- > 상기 목적 및 기타 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 디젤차량 입자상 물질 제거용 촉매화된 필터의 제조방법은
 - > 백금족염 및 상기 백금족염의 백금족 금속의 활성을 개질시키기 위한 금속염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제1 지지체에 담지시킨 후 고온에서 가열처리하여 산화조촉매를 형성시키는 단계; 및 휘발성 유기분획에 대한 산화활성을 향상시키기 위한 제1조 촉매군 및 산소에 의한 입자상 물질의 연소온도를 낮추기 위한 제2조 촉매군으로부터 각각 1종 이상 선택된 혼합 금속염 및 백금족염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제2 지지체에 담지시킨 후 고온에서 가열처리하여 촉매화된 필터를 형성시키는 단계를 포함한다.
 - > 여기서, 상기 제2 지지체에는 상기 혼합 금속염 외에 이산화황의 산화를 억제시키기 위한 제3조 촉매군 중 적어도 1종 이상을 부가적으로 담지시킬 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- 1> 이하 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 더욱 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- 1> 본 발명에서는 산화조촉매와 촉매화된 필터를 서로 다른 지지체 상에 구현하여 연속적으로 사용하여 필터 내 침착된 입자상 물질을 디젤차량 운전 중 연속적으로 재생시킬 수 있는 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터 및 이의 제조방법이 제공된다.
- 2> 또한, 본 발명에 따르면, 상류의 산화조촉매와 하류의 촉매화된 필터를 포함하는 촉매체를 이용하여 균형점 온도를 낮추고, 필터 내 포집된 입자상 물질을 디젤차량 운전 중 연속적으로 재생하고 무해한 가스로 전환하여 대기중으로 배출시킬 수 있다.
- 3> 본 발명에 따른 디젤차량 입자상 물질 제거용 촉매체의 제조방법은 백금족염 및 상기 백금족염의 백금족 금속의 활성을 개질시키기 위한 금속염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제1 지지체에 담지시킨 후 고온에서 가열처리하여 산화조촉매를 형성시키는 단계; 및 휘발성 유기분획에 대한 산화활성을 향상시키기 위한 제1조 촉매군 및 산소에 의한 입자상 물질의 연소온도를 낮추기 위한 제2조 촉매군으로부터 각각 1종 이상 선택된 혼합 금속염 및 백금족염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제2 지지체에 담지시킨 후 고온에서 가열처리하여 촉매화된 필터를 형성시키는 단계를 포함하는데, 이를 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- 4> 먼저, 통상의 지지체 또는 내열성 여과재, 예를 들어 플로우쓰루 형태의 세라믹 모노리스에 배기가스 중 일산화탄소, 미연소탄화수소, 일산화질소 등에 우수한 산화활성을 갖는 촉매체를 담지시킨다.

- > 디젤 엔진 배기가스는 상기와 같은 상류의 촉매제와 반응하여 하류의 필터에 포집된 입자상 물질의 연소에 유리한 분위기를 조성하는데, 이때 상기 상류 촉매제를 '산화조촉매'라 칭한다.
- > 상기 산화조촉매는 디젤차량 배기가스 내 일산화탄소(CO), 미연소 탄화수소(HC) 및 질소산화물(NO) 등에 대한 우수한 산화활성을 장기간 유지하는 동시에 배기 스트림 내 이산화황(SO₂)의 산화를 억제하여 대기중에 배출되는 설페이트의 양을 저감시키는 촉매 조성물을 사용한다.
- > 구체적으로는, 상기 산화조촉매는 상술한 바에 따라 지지체에 촉매제를 균일하게 담지시키고 넓은 반응 표면적을 제공하기 위하여 침착지지체를 침착시킨 후, 1종 이상의 백금족 금속염 및 상기 백금족 금속의 활성을 개질시키기 위한 금속염의 콜로이드 혼합액을 담지하여 제조한다.
- > 상기 침착지지체로는 활성 알루미나, 실리카, 및/또는 타이타니아 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 0.1~1.5g/in³의 TiO₂ 및 0.1~1.5g/in³의 SiO₂를 함유하며, 상기 TiO₂ 대비 SiO₂의 중량비가 2~4:1인 것이 좋다. 이때, 상기 TiO₂ 및 SiO₂의 성분 함량이 상기 범위를 벗어나면 촉매제를 담지하기 위한 충분한 반응 표면적을 제공하지 못하거나, 침착지지체층이 두꺼워짐에 따라 배압이 증가하는 단점이 있다. 또한, 상기 TiO₂ 대비 SiO₂의 중량비가 2:1 미만이면 촉매제를 균일하게 담지하기 위한 비표면적이 부족하게 되고, 4:1을 초과하면 필터와의 부착력이 현저하게 감소한다.
- 9> 상기 백금족 귀금속염은 Pt, Pd, Ru 및 Rh 중 1종 또는 2종 이상의 혼합으로 이루어질 수 있고, 상기 개질 금속염은 Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, V 및 W 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속을 포함할 수 있다. 이때, 상기 백금족

금속 대비 개질 금속의 중량비는 1:1~5인 것이 좋고, 상기 중량비가 1 미만이면 배가스 내 이산화황의 산화에 의해 설페이트의 생성이 증가하고, 5를 초과하면 NO 및 휘발성 유기분획에 대한 산화활성이 현저히 저하된다.

- ▷ 또한, 상기 백금족 금속의 함량은 $5\sim 45\text{g/ft}^3$ 인 것이 좋고, 상기 함량이 5g/ft^3 미만이면 일산화탄소, 미연소 탄화수소, 및 NO에 대한 산화활성이 저하되고, 45g/ft^3 를 초과하면 고가의 귀금속을 사용함에 따라 경제적으로 바람직하지 않다.
- > 특히, 상기 팔라듐(Pd)의 출발물질로는 팔라듐 나이트레이트, 팔라듐 클로라이드, 테트라민 팔라듐 디클로라이드 등이 사용될 수 있다. 또한 백금(Pt)의 출발물질로는 염화백금산, 테트라민 플라티늄 디클로라이드 등이 사용될 수 있고, 로듐(Rh)의 출발물질로는 로듐 클로라이드, 로듐 나이트레이트, 트리아민 로듐 헥사클로라이드 등이 사용될 수 있다.
- ▷ 상기 콜로이드 혼합액은 상기 백금족 금속염 및 개질 금속염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 콜로이드 환원방식으로 제조된다. 한편, 종래기술에서 백금족 귀금속염 용액을 침착지지체에 침착시키고 활성화를 유도하기 위해 소결시키는 경우, 상기 침착지지체에 침착된 귀금속염이 소결과정 중 귀금속으로 환원되는 화학반응이 일어나는데, 이 과정에서 상기 침착지지체와 반응하여 발생하는 귀금속입자의 비표면적 저하 등의 문제점이 있지만, 본 발명에서는 미리 귀금속염 용액을 귀금속으로 환원시켜 활성이 높은 귀금속의 콜로이드 용액으로 제조한 후, 이를 침착지지체에 침착시키고 소결시킴으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있다.
- 3> 상기 콜로이드 혼합액 제조시 사용되는 수용성 고분자 화합물로는 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리메틸아크릴레이트 등이 있고, 상기 환원제로는 메탄올, 에탄올, 히드라진 또는 메탄올/수산화나트륨의 혼합물이 사용될 수 있다.

- 한편, 이와 같이 제조된 콜로이드 용액은 물 또는 알코올 등의 희석제를 사용하여 필요한 농도로 적절히 조절하여 사용할 수 있다.
- 이와 같이 콜로이드 혼합용액으로 담지된 지지체는 고온에서, 예를 들어 500~600℃의 온도에서 가열처리하여 산화조촉매를 얻는다.
- 전술한 바와 같이, 상류의 여과재에 산화조촉매제를 담지한 후, 포집된 입자상 물질의 연소온도를 낮추기 위하여 하류의 필터에 촉매제가 추가로 담지되는데, 상기와 같이 월플로우가 일어나는 필터에 담지된 하류의 촉매제를 '촉매화된 필터'라 칭한다.
- 상기 촉매화된 필터는 포집된 입자상 물질이 필터 내부의 벽면 및 필터에 담지된 촉매제에 의해 촉진된 배기가스 중 산소의 반응을 통해서 무해 물질로 전환된다. 따라서, 상기 촉매화된 필터 상에 침착된 입자상 물질은 산소와 탄소의 연소반응을 통해 무해한 가스로 전환되어 다공성 필터를 통해 대기 중으로 배출된다.
- 구체적으로는, 상기 촉매화된 필터의 촉매 조성물은 본 발명의 산화조촉매에서 전술한 바에 따라 침착지지체가 침착된 지지체상에, 바람직하게는 월플로우가 일어나는 필터에 1종 이상의 백금족 금속염 및 기타 금속염의 콜로이드 혼합액을 담지하여 제조한다.
- 이때, 상기 촉매화된 필터에서 사용되는 백금족 금속염은 상기 산화조촉매에서 상술한 바와 같다.
- 한편, 상기 기타 금속염은 휘발성 유기분획에 대한 산화활성을 향상시키기 위한 제1조 촉매군과 산소에 의한 입자상 물질의 연소온도를 낮추기 위한 제2조 촉매군 중 각각 1종 이상 선택된 혼합 금속염이 사용될 수 있다.

- > 더욱 바람직하게는, 상기 제1조 촉매군은 Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되고, 제2조 촉매군은 Li, Na, K 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또한, 그 함량은 각각 백금족 금속 1~45g/ft³, 제1조 촉매군 금속 5~40g/ft³ 및 제2조 촉매군 금속 5~40g/ft³인 것이 바람직하다.
- > 또한 상기 혼합 금속염 외에 이산화황의 산화를 억제시키기 위한 제3조 촉매군 중 1종 이상이 선택되어 사용될 수 있다.
- > 상기 제3조 촉매군은 V, W 및 Fe로 이루어진 군으로부터 적어도 1종 이상 선택되며, 그 함량은 5~40g/ft³이다.
- > 한편, 상기 콜로이드 혼합액은 상기 산화조촉매에서 상술한 바와 같이 상기 백금족 금속염 및 기타 금속염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 콜로이드 환원방식으로 제조하며, 이와 같이 콜로이드 혼합용액으로 담지된 지지체는 고온에서, 예를 들어 500~600℃의 온도에서 가열처리하여 촉매화된 필터로 얻게 된다.
- > 또한, 상술한 산화조촉매 및 촉매화된 필터는 전술한 바와 같이 각각 서로 다른 지지체에 구현된 후, 이들을 조합하여 연속적으로 사용될 수 있다.
- > 특히, 이와 같이 서로 다른 지지체에 구현되어 연속적으로 사용되는 경우, 상기 산화조촉매에 사용되는 지지체로는 플로우쓰루 형태의 세라믹 허니컴 모노리스가 가장 바람직하다.
- > 또한, 상기 촉매화된 필터에 사용되는 지지체 또는 필터로는 월플로우 형태의 세라믹 허니컴 필터, 세라믹 폼, 세라믹 화이버 필터, 메탈 허니컴, 메탈폼, 메탈 메쉬 등이 좋고, 바람직하게는 월플로우 형태의 세라믹 허니컴 필터가 좋다.

- 3> 전술한 바와 같이, 본 발명에서는 디젤차량 배기가스 중의 일산화탄소, 미연소 탄화수소, 수용성 유기 분획 등 입자상 물질 보다 연소가 용이한 물질을 1종 이상의 백금족 금속염 콜로이드가 담지된 산화조촉매의 산화촉진 작용을 이용하여 먼저 연소시킴으로써 하류에 부착된 촉매화된 필터에 도달하는 배기가스의 온도를 상승시키고 일부 입자상 물질을 미리 점화상태로 만들어 필터로 전달시킴으로써 필터에 포집된 매연의 산화가 원활히 이루어지도록 할 수 있다.
- 3> 보다 구체적으로 산화조촉매 조성물에 백금족 금속염 콜로이드 이외에 마그네슘, 코발트 등 기타 금속염 콜로이드를 담지함으로써 백금족 금속의 활성을 개질시킬 수 있다. 일례로, 산화마그네슘은 백금족 금속의 활성을 증가시켜 필터 상에 포집된 미립자를 효과적으로 연소시키는 기능을 하게 된다.
- 0> 전술한 바와 같은 조성물을 함유하는 산화조촉매를 사용하여 휘발성 유기 분획을 포함하여 일산화질소(NO), CO 및 HC를 효율적으로 전환시킴과 동시에 하류의 촉매화된 필터 상에서 입자상 물질이 연소되기에 유리한 분위기를 조성할 수 있다.
- 1> 또한, 촉매화된 필터 상에 침착된 입자상 물질은 필터에 담지된 1종 이상의 백금족 귀금속과 알칼리 토금속 촉매 등 촉매 혼합물에 의해 촉진된 산소와 탄소의 연소반응을 통해 무해한 가스로 전환되어 다공성 필터를 통해 대기 중으로 배출된다.
- 12> 한편, 촉매화된 필터 조성물 중 칼륨 등 알칼리 토금속 성분은 귀금속 촉매의 표면 활성을 증가시켜 촉매와 입자상 물질의 접촉을 용이하게 함과 동시에 열처리에 대한 안정성을 향상시켜 금속촉매의 환원성과 분산성을 개선시키는 역할을 한다.

- > 또한, 본 발명에서는 산화조촉매 및 촉매화된 필터를 포함하는 촉매체를 사용하여 디젤 차량 운전 중 필터 내부에 포집된 입자상 물질의 발화 및 소화가 개시되는 온도를 낮춤으로써 대기 중으로 배출되는 배기가스 내 입자상 물질을 저감시킬 수 있다. 또한, 디젤 매연이 포집되는 양과 재생되는 양이 균형을 이루는 온도인 균형점온도(BPT)를 일반적인 디젤차량의 배기가스 온도 수준으로 감소시킬 수 있다.
- > 전술한 바에 따라 본 발명에서 제조된 산화조촉매 및 촉매화된 필터를 포함하는 촉매체를 사용하여 디젤차량의 엔진테스트를 실시한 결과 종래의 방법에 비해서 92% 이상의 입자상물질 저감율과 19% 이상의 NOx 저감률, 및 각각 85% 이상의 CO와 HC 저감율을 나타내었다.
- > 이하 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 효과에 대하여 좀 더 구체적으로 살펴보지만, 하기 예에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- > 실시예 1
- > 1) 금속염 콜로이드 용액 제조
- > ① 백금염 콜로이드
- > 2L 플라스크에 폴리비닐피롤리돈(알드리치 케미컬사, 평균분자량 10,000) 252g을 증류수 1L에 녹여 균일용액을 만든다. 여기에 염화백금산 30.4g을 넣고 메탄올 1L를 넣고 교반한다. 이 용액을 80??로 가열하여 6시간동안 환류시키고 여과하여 백금 함량 0.62중량%의 암갈색 백금 콜로이드 용액 2,070g을 얻는다.
- > ② 몰리브데넘 콜로이드
- > 1L 플라스크에 폴리비닐알코올(알드리치 케미컬사, 평균분자량 10,000) 75g을 증류수 250mL에 녹여 균일용액을 만든다. 여기에 암모늄몰리브데이트 15.4g을 넣고 메탄올 250mL를 넣

고 교반한다. 이 용액을 80??로 가열하여 4시간동안 환류시키고 여과하여 몰리브데늄 함량 1.18중량%의 흑갈색 몰리브데늄 콜로이드 용액 590g을 얻는다.

◎ 마그네슘 콜로이드

1L 플라스크에 폴리비닐알코올(알드리치 케미컬사, 평균분자량 10,000) 46g을 증류수 256mL에 녹여 균일용액을 만든다. 여기에 마그네슘나이트레이트 40g을 넣고 메탄올 168g을 넣고 교반한다. 이 용액을 80??로 가열하여 4시간동안 환류시키고 여과하여 마그네슘 함량 0.758중량%의 마그네슘 콜로이드 용액 520g을 얻는다.

④ 혼합 콜로이드 용액 제조

상기에서 제조된 각각의 백금 콜로이드 용액과 마그네슘 콜로이드 용액을 1:1 ~ 5 중량비로, 그리고 백금 콜로이드 용액과 몰리브데늄 콜로이드 용액과 포타슘을 1:1~5:1~5 중량비로 혼합하여 얻는다.

2) 촉매체의 제조

코닝사의 직경 5.66인치, 길이 3인치, 셀밀도 400cps인 플로우 쓰루 형태의 세라믹 허니컴 모노리스와 직경 5.66인치, 길이 6인치, 셀밀도 100cps인 월플로우 형태의 세라믹 필터를 각각 산화조촉매와 촉매화된 필터의 지지체로 사용한다.

상기 하니컴 모노리스에 약 30중량%의 타이타니아와 실리카 혼합 워시코트액을 침착시킨 후 건조 소성하고, 월플로우 필터에 7중량%의 타이타니아와 실리카 혼합 워시코트액을 침착시킨 후 건조 소성한다. 워시코팅한 각각의 지지체를 백금과 마그네슘이 2중량% 용해된 콜로이드 혼합액과, 백금, 몰리브데늄, 포타슘이 2.5중량% 용해된 콜로이드 혼합액에 담지시키고 공

기중에서 건조시킨 후, 500~600℃의 온도에서 4~6시간동안 소성하여 경유매연 제거용 촉매체를 제조하였다.

· 실시예 2

· 코닝사의 직경 10.5인치, 길이 3인치, 셀밀도 400cpsi인 플로우 쓰루 형태의 세라믹 허니컴 모노리스와 직경 10.5인치, 길이 12인치, 셀밀도 200 cpsi인 월플루우 형태의 세라믹 필터를 각각 산화조촉매와 촉매화된 필터의 지지체로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 디젤 매연 제거용 촉매체를 제조하였다.

> 실시예 3

> 상기 실시예 2에서 얻은 촉매체 및 무촉매 필터(대조구)를 각각 캐닝한 후, 배기량 11,149cc인 도시표준형버스 현대 Aerocity 540의 배기관에 장착하고 연료로는 황함량 10ppmw의 초저유황경유를 사용하여 D-13 모드에서 필드테스트를 실시하여 배기가스 내 입자상 물질 등의 저감율을 각각 측정한 후, 그 결과를 도 1a~1d에 나타내었다.

> 도 1a~1d에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 촉매체를 장착한 차량은 종래의 무촉매 필터에 비하여 각각 92% 이상의 입자상 물질(PM) 저감율과 19% 이상의 NOx 저감율, 및 각각 85% 이상의 일산화탄소(CO) 및 미연소 탄화수소(HC)의 저감율을 나타내었다.

↳ 실시예 4

> 상기 실시예 2에서 얻은 촉매체를 실제 디젤차량 엔진에 장착하여 RPM과 토크를 변화시키면서 RPM에 따른 균형점 온도 변화를 측정하여 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

> 하기 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 촉매체를 사용하는 경우 균형점 온도변화가 300~320℃로 나타냄을 알 수 있었다.

실시예 5

상기 실시예 2에서 얻은 촉매체를 실제 디젤차량인 서울 시내에 운행되는 시내버스에 장착하여 일별 입자상 물질량의 변화도를 측정하여 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다.

하기 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매체를 사용하는 경우 장기간에 걸쳐 배기가스 내 입자상 물질의 양이 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 이는 주행 과정에 필터 내부에 포집된 입자상 물질이 연속적으로 재생되었음을 의미하는 것으로, 필터 내부에 지속적으로 입자상 물질이 여과되어 발생하는 배압의 증가와 이에 따른 엔진 출력의 저하와 같은 문제를 해결하는 작용을 한다.

【발명의 효과】

- > 전술한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터를 사용하는 경우, 디젤차량 운전 중 필터 내 포집된 입자상 물질을 연속적으로 재생시키고, 디젤엔진 배기가스 내의 NOx, CO 및 HC 등의 배출량을 감소시킬 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

백금족염 및 상기 백금족염의 백금족 금속의 활성을 개질시키기 위한 금속염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제1 지지체에 담지시켜서 된 상류의 산화조촉매; 및

취발성 유기분획에 대한 산화활성을 향상시키기 위한 제1조 촉매군 및 산소에 의한 입자상 물질의 연소온도를 낮추기 위한 제2조 촉매군으로부터 각각 1종 이상 선택된 혼합 금속염 및 백금족염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제2 지지체에 담지시켜서 된 하류의 촉매화된 필터;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 침착지지체는 활성 알루미나, 실리카 및/또는 타이타니아인 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 침착지지체는 $0.1 \sim 1.5 \text{g/in}^3$ 의 TiO_2 및 $0.1 \sim 1.5 \text{g/in}^3$ 의 SiO_2 를 함유하며, 상기 TiO_2 대비 SiO_2 의 중량비는 2~4:1인 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 백금족염은 Pt, Pd, Ru 및 Rh로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 백금족염인 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 백금족 금속의 활성을 개질시키기 위한 금속염은 Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, V 및 W 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속염이며, 상기 백금족 금속 대비 개질 금속의 중량비는 1:1~5인 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 산화조촉매는 5~45g/ft³의 백금족 금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 촉매화된 필터에 담지시킨 제1조 촉매군은 Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되고, 제2조 촉매군은 Li, Na, K 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 8】

제1항 또는 제7항에 있어서, 상기 촉매화된 필터는 1~45g/ft³의 백금족 금속, 5~40g/ft³의 제1조 촉매군 금속 및 5~40g/ft³의 제2조 촉매군 금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 촉매화된 필터에 담지되는 혼합 금속염에 이산화황의 산화를 억제시키기 위한 제3조 촉매군이 적어도 1종 이상 선택되어 부가되는 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 제3조 촉매군은 V, W 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 11】

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 제3조 촉매군은 $5\sim 40\text{g/ft}^3$ 함유되는 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 제1 지지체는 플로우쓰루형 세라믹 허니컴 모노리스이고, 상기 제2 지지체는 월플로우형 세라믹 허니컴 필터, 세라믹 폼, 세라믹 화이버 필터, 메탈 허니컴, 메탈폼, 또는 메탈 메쉬인 것을 특징으로 하는 필터.

【청구항 13】

백금족염 및 상기 백금족염의 백금족 금속의 활성을 개질시키기 위한 금속염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제1 지지체에 담지시킨 후 고온에서 가열처리하여 상류의 산화조촉매를 형성시키는 단계; 및

휘발성 유기분획에 대한 산화활성을 향상시키기 위한 제1조 촉매군 및 산소에 의한 입자상 물질의 연소온도를 낮추기 위한 제2조 촉매군으로부터 각각 1종 이상 선택된 혼합 금속염 및 백금족염을 수용성 고분자 화합물과 환원제로 처리하여 제조된 콜로이드 혼합용액을 침착지지체가 침착된 제2 지지체에 담지시킨 후 고온에서 가열처리하여 하류의 촉매화된 필터를 형성시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 디젤차량 입자상 물질 제거용 필터의 제조방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 수용성 고분자 화합물은 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리메틸아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 15】

제13항에 있어서, 상기 환원제는 메탄올, 에탄올, 히드라진 또는 메탄올/수산화나트륨의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 16】

제13항에 있어서, 상기 침착지지체는 활성 알루미나, 실리카 및/또는 타이타니아인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

제13항에 있어서, 상기 백금족염은 Pt, Pd, Ru 및 Rh로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 백금족염인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 18】

제13항에 있어서, 상기 백금족 금속의 활성을 개질시키기 위한 금속염은 Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, V 및 W 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속염이며, 상기 백금족 금속 대비 금속의 중량비는 1:1~5인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 19】

제13항에 있어서, 상기 촉매화된 필터에 담지시킨 제1조 촉매군은 Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 및 Mg로 이루어진 군으로부터 선택되고, 제2조 촉매군은 Li, Na, K 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

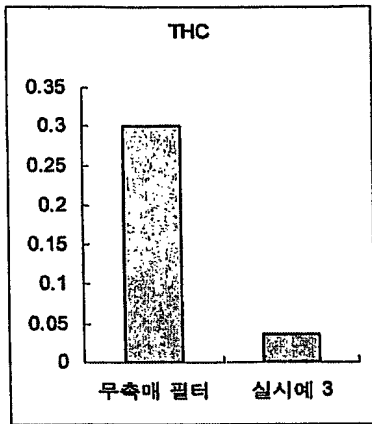
【청구항 20】

제13항에 있어서, 상기 촉매화된 필터에 사용되는 혼합 금속염에 이산화황의 산화를 억제시키기 위한 제3조 촉매군이 적어도 1종 이상 선택되어 부가되는 것을 특징으로 하는 방법.

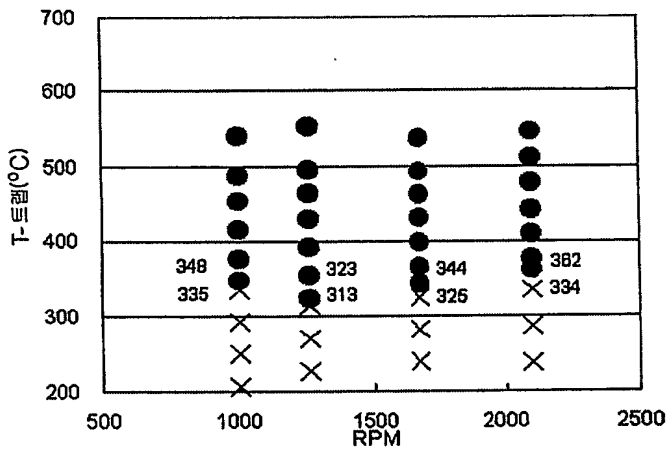
【청구항 21】

제20항에 있어서, 상기 제3조 촉매군은 V, W 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

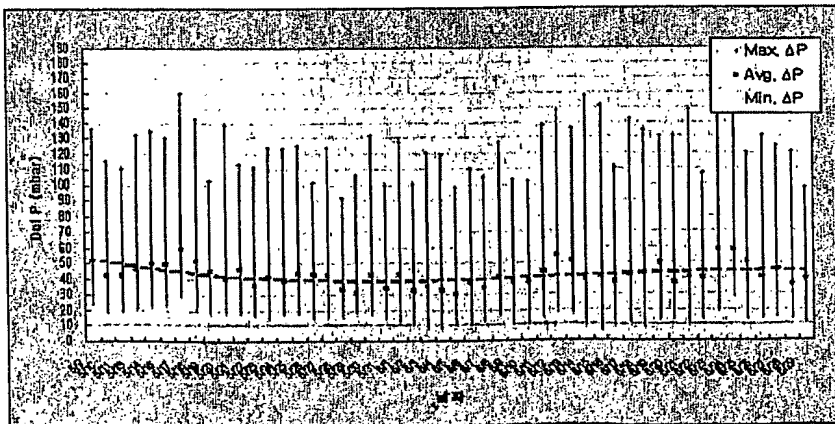
【도 1d】



【도 2】



【도 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.